



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 100 46 672 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 100 46 672.9
⑳ Anmeldetag: 20. 9. 2000
㉑ Offenlegungstag: 28. 3. 2002

⑤ Int. Cl. 7:
C 07 C 57/05
B 01 J 27/02
B 01 J 23/28
B 01 J 23/22
B 01 J 23/18
B 01 J 23/00

DE 100 46 672 A 1

㉒ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉓ Erfinder:
Borgmeier, Frieder, Dr., 68163 Mannheim, DE;
Tenten, Andreas, Dr., 67487 Maikammer, DE; Hibst,
Hartmut, Prof. Dr., 69198 Schriesheim, DE;
Müller-Engel, Klaus, Dr., 76297 Stutensee, DE;
Unverricht, Signe, Dr., 68169 Mannheim, DE; Cox,
Gerhard, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan
- ⑤7 Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogene katalysierte Gasphasenoxidation an einer Multimetall-oxidoxydmasse, die die Elemente Mo, V und Te und/oder Sb enthält und ein spezifisches Röntgendiffraktogramm aufweist.

DE 100 46 672 A 1

Beschreibung

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan mit molekularem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur an einer Multimetalloxidmasse der allgemeinen Formel I



mit

$\text{M}^1 = \text{Te}$ und/oder Sb ,

$\text{M}^2 =$ wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Bi, B und Ce,

$b = 0,01$ bis 1 ,

$c = 0,01$ bis 1 ,

$d = 0,01$ bis 1 und

$n =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

wobei das Röntgendiffraktogramm der Multimetalloxidmasse (I) Beugungsreflexe h , i und gegebenenfalls k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2θ) $22,2 \pm 0,4^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,4^\circ$ (i) und $28,2 \pm 0,4^\circ$ (k) liegen.

[0002] Multimetalloxidmassen, die eine der allgemeinen Formel I entsprechende Stöchiometrie aufweisen, sind bekannt (vgl. z. B. EP-A 608 838, EP-A 529 853, JP-A 7-232 071, JP-A 10-57813, JP-A 2000-37623, JP-A 10-36 311, Proceedings ISO '99, Rimini (Italy), Sept. 10-11, 1999, G. Centi and S. Perathoner Ed., SCI Pub. 1999, EP-A 767 164, Catalysis Today 49 (1999), S. 141-153, EP-A 962 253, Applied Catalysis A: General 194 bis 195 (2000), S. 479 bis 485, JP-A 11/169 716, EP-A 895 809 und DE-A 198 35 247) und wurden auch schon in der älteren Anmeldung DE-A 100 29 338 vorgeschlagen. Multimetalloxidmassen, die eine chemische Zusammensetzung wie die Multimetalloxidmassen (I) aufweisen, sind auch aus der WO 00/29106 bekannt.

[0003] Im vorstehend zitierten Stand der Technik wird auch bereits vorgeschlagen, Multimetalloxidmassen einer solchen Zusammensetzung als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure bzw. für die heterogen katalysierte Gasphasenammoxidation von Propan zu Acrylnitril zu verwenden.

[0004] Acrylsäure und Acrylnitril sind wichtige ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die sowohl als solche als auch in Gestalt ihrer Alkylester zur Herstellung von Polymerisaten Verwendung finden.

[0005] Gemäß der Lehre der WO 00-29106 eignen sich Multimetalloxidmassen der relevanten Zusammensetzung dann als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure, wenn sie eine im wesentlichen amorphe Struktur aufweisen, die im Röntgendiffraktogramm in Form von sehr breiten Beugungsreflexen mit Scheitelpunkten im Beugungswinkel- (2θ) -Bereich um 22° und um 27° abgebildet wird.

[0006] Im Gegensatz dazu erachten es die EP-A 529 853 und die EP-A 608 838 sowohl für eine Verwendung als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure als auch für eine Verwendung als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan zur Acrylnitril für erforderlich, daß die Multimetalloxidmassen der relevanten Zusammensetzung eine spezifische kristalline Struktur aufweisen, die im Röntgendiffraktogramm in Form von sehr schmalen Beugungsreflexen abgebildet wird und unter denen die Beugungsreflexe bei 2θ -Scheitelpunkt-Lagen von $22,1 \pm 0,3^\circ$,

$28,2 \pm 0,3^\circ$, $36,2 \pm 0,3^\circ$, $45,2 \pm 0,3^\circ$ und $50,0 \pm 0,3^\circ$ die strukturelle charakteristischen "main diffraction peaks" sind.

[0007] Im Unterschied zur EP-A 529 853 und zur EP-A 608 838 fordert die JP-A 11-169 716 für eine entsprechende Verwendbarkeit der Multimetalloxidmassen der relevanten Zusammensetzung zwar ebenfalls eine spezifische kristalline Struktur der Multimetalloxidmassen, die im Röntgendiffraktogramm gleichfalls in Form von sehr schmalen Beugungsreflexen abgebildet wird, zusätzlich zu den in der EP-A 529 853 und in der EP-A 608 838 geforderten Beugungsreflexen erachtet die JP-A 11-169716 jedoch noch die Anwesenheit von Beugungsreflexen mit 2θ -Scheitelpunkt-Lagen bei $9,0 \pm 0,3^\circ$, $27,3 \pm 0,3^\circ$, $29,2 \pm 0,3^\circ$ und $35,4 \pm 0,3^\circ$ im Röntgendiffraktogramm als essentiell. Dabei betrachtet die JP-A 11/169716 vor allem eine gleichzeitige Anwesenheit der beiden Beugungsreflexe mit 2θ -Scheitelpunkt-Lagen bei $28,2 \pm 0,3^\circ$ und $27,3 \pm 0,3^\circ$ mit ausgewogenen Reflexintensitäten als für eine befriedigende Ammonoxidations-Katalysatorperformance notwendig, wobei der Beugungsreflex mit einer 2θ -Scheitelpunkt-Lage bei $27,3 \pm 0,3^\circ$ insbesondere für einen ausreichenden Propanumsatz und der Beugungsreflex mit einer 2θ -Scheitelpunkt-Lage bei $28,2 \pm 0,3^\circ$ insbesondere für eine befriedigende Selektivität der Acrylnitrilbildung verantwortlich gemacht wird.

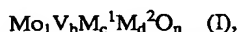
[0008] In "Ammonoxidation of propane over Mo-V-Nb-Te mixed oxide catalysts" aus "Spillover and Migration of Surface on Catalysts", Ed. by Can Li and Qin Xin, Elsevier Science B.V. (1997), S. 473 ff erläutern dazu die Erfinder der JP-A 11-169716, daß ihrer spekulativen Meinung nach jeder der beiden vorgenannten Beugungsreflexe eine Kristallphase repräsentiert, die hier entsprechend der Bezeichnung der Beugungsreflexe als "i-Phase" und als "k-Phase" bezeichnet werden sollen. Die als Katalysator ideale Multimetalloxidmasse sei nun ein ausgewogenes inniges Gemisch aus kristalliner i-Phase und kristalliner k-Phase, wobei der i-Phase ausschließlich die Aktivierung des Propan zufalle und die k-Phase für eine selektive Wandlung des an der i-Phase aktivierten Propan zu Acrylnitril verantwortlich zeichnen.

[0009] Die DE-A 198 35 247 bestätigt die vorgenannte Sichtweise und lehrt, daß sich der Anteil der i-Phase, bezogen auf die Summe aus i- und k-Phase (ausgedrückt in Intensitäten der entsprechenden Röntgenbeugungsreflexe) für eine vernünftige Katalysatorperformance bei der Ammonoxidation von Propan zu Acrylnitril im Bereich von 40 bis 75% bewegen muß.

[0010] Die EP-A 895 809, die ein Mitglied der Schutzrechtsfamilie der DE-A 198 35 247 ist, weist die Multimetalloxidmassen der DE-A 198 35 247 als auch für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure geeignete Katalysatoren aus.

[0011] Aus der JP-A 7-232071 ist demgegenüber bekannt, daß im wesentlichen nur in i-Phase vorliegende Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel (I) auch als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Ammonoxidation von Propan zu Acrylnitril geeignet sind.

[0012] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand angesichts des vorgenannten Standes der Technik darin, ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan mit molekularem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur an einer Multimetalloxidmasse der allgemeinen Formel I,



mit

$\text{M}^1 = \text{Te}$ und/oder Sb ,

$\text{M}^2 =$ wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfas-

send Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Bi, B und Ce,

$b = 0,01$ bis 1 ,

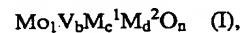
$c = 0,01$ bis 1 ,

$d = 0,01$ bis 1 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

wobei das Röntgendiffraktogramm der Multimetalloxidmasse (I) Beugungsreflexe h , i und gegebenenfalls k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2θ) $22,2 \pm 0,4^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,4^\circ$ (i) und $28,2 \pm 0,4^\circ$ (k) liegen, zur Verfügung zu stellen, das ausweist, daß die Multimetalloxidmassen (I) weder amorph sein, noch nennenswerte Mengen einer k -Phase enthalten müssen, um als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan mit molekularem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur zu Acrylsäure geeignet zu sein.

[0013] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan mit molekularem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur an einer Multimetalloxidmasse der allgemeinen Formel I,



mit

$\text{M}^1 = \text{Te}$ und/oder Sb ,

M^2 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Bi, B und Ce,

$b = 0,01$ bis 1 ,

$c = 0,01$ bis 1 ,

$d = 0,01$ bis 1 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

wobei das Röntgendiffraktogramm der Multimetalloxidmasse (I) Beugungsreflexe h , i und gegebenenfalls k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2θ) $22,2 \pm 0,4^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,4^\circ$ (i) und $28,2 \pm 0,4^\circ$ (k) liegen, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist sowie eine Halbwertsbreite von höchstens $0,5^\circ$ aufweist,
- die Intensität P_i des Beugungsreflexes i und die Intensität P_k des Beugungsreflexes k die Beziehung $0,8 \leq R \leq 1$ erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist, und

- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und eines enthaltenen Beugungsreflexes k jeweils $\leq 1^\circ$ beträgt.

[0014] Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) mit $\text{M}^1 = \text{Te}$. Ferner sind solche Multimetalloxidmassen (I) erfindungsgemäß günstig, bei denen $\text{M}^2 = \text{Nb}$, Ta, W und/oder Titan ist. Vorzugsweise ist $\text{M}^2 = \text{Nb}$.

[0015] Der stöchiometrische Koeffizient b der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) beträgt mit Vorteil $0,1$ bis $0,6$. In entsprechender Weise beläuft sich der Vorzugsbereich für den stöchiometrischen Koeffizienten c auf $0,05$ bis $0,4$ und günstige Werte für d betragen $0,1$ bis $0,6$. Besonders günstige erfindungsgemäß zu verwendende

Multimetalloxidmassen (I) sind solche, bei denen die stöchiometrischen Koeffizienten b , c und d simultan in den vorgenannten Vorzugsbereichen liegen.

[0016] Weitere erfindungsgemäß geeignete Stöchiometrien für die erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) sind jene, die in den Schriften des eingangs zitierten Standes der Technik, insbesondere in den Schriften EP-A 608 838, WO 00-29106, JP-A 11/169716 und EP-A 962 253, offenbart sind.

[0017] Ein gezieltes Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I), deren Intensitätsverhältnis $R \geq 0,8$ und ≤ 1 sein muß (d. h., es kann auch $\geq 0,825$, $\geq 0,85$, $\geq 0,875$, $\geq 0,9$, $\geq 0,925$, $\geq 0,95$ und $\geq 0,975$ sein), offenbart z. B. die JP-A 11-43314, in welcher die relevanten Multimetalloxidmassen als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Oxidehydrierung von Ethan zu Ethylen empfohlen werden.

[0018] Danach wird in an sich bekannter, in den zitierten Schriften des Standes der Technik offenbarter, Weise zunächst eine Multimetalloxidmasse der Stöchiometrie (I) erzeugt, die ein Gemisch aus i -Phase und anderen Phasen (z. B. k -Phase) ist. In diesem Gemisch kann nun z. B. der Anteil an i -Phase dadurch erhöht werden, daß man die anderen Phasen, z. B. die k -Phase, unter dem Mikroskop ausliert, oder die Multimetalloxidmasse mit geeigneten Flüssigkeiten wäscht. Als solche Flüssigkeiten kommen z. B. wäßrige Lösungen organischer Säuren (z. B. Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure und Weinsäure), Alkohole und wäßrige Wasserstoffperoxidlösung in Betracht. Desweiteren offenbart auch die JP-A 7-232071 ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I).

[0019] In weniger systematischer Weise sind erfindungsgemäße Multimetalloxidmassen (I) dadurch erhältlich, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C thermisch behandelt. Die thermische Behandlung kann sowohl unter oxidierender, reduzierender als auch unter inerter Atmosphäre erfolgen. Als oxidierende Atmosphäre kommt z. B. Luft, mit molekularem Sauerstoff angereicherte Luft oder an Sauerstoff entreicherte Luft in Betracht. Vorzugsweise wird die thermische Behandlung unter inerter Atmosphäre, d. h., z. B. unter molekularem Stickstoff und/oder Edelgas, durchgeführt. Üblicherweise erfolgt die thermische Behandlung bei Normaldruck (1 atm). Selbstverständlich kann die thermische Behandlung auch unter Vakuum erfolgen.

[0020] Erfolgt die thermische Behandlung unter gasförmiger Atmosphäre, kann diese sowohl stehen als auch fließen.

[0021] Insgesamt kann die thermische Behandlung bis zu 24 h oder mehr in Anspruch nehmen.

[0022] Bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung zunächst unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z. B. unter Luft) bei einer Temperatur von 150 bis 400°C bzw. 250 bis 350°C . Im Anschluß daran wird die thermische Behandlung zweckmäßig unter Inertgas bei Temperaturen von 350 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C fortgesetzt. Selbstredend kann die thermische Behandlung auch so erfolgen, daß die Katalysatorvorläufermasse vor ihrer thermischen Behandlung zunächst (gegebenenfalls nach Pulverisierung) tablettiert (gegebenenfalls unter Zusatz von $0,5$ bis $2 \text{ Gew.}\%$ an feinteiligem Graphit), dann thermisch behandelt und nachfolgend wieder versplittet wird.

[0023] Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen im Rahmen der Herstellung von erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) kann in trockener oder in nasser

Form erfolgen.

[0024] Erfolgt es in trockener Form, werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calciniertung (thermischen Behandlung) unterworfen.

[0025] Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden die Ausgangsverbindungen dabei in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Anschließend wird die wäßrige Masse getrocknet und nach der Trocknung calciniert. Zweckmäßigerweise handelt es sich bei der wäßrigen Masse um eine wäßrige Lösung. Vorzugsweise erfolgt der Trocknungsprozeß unmittelbar im Anschluß an die Herstellung der wäßrigen Mischung und durch Sprühtrocknung (die Austrittstemperaturen betragen in der Regel 100 bis 150°C; die Sprühtrocknung kann im Gleichstrom oder im Gegenstrom durchgeführt werden), die ein besonders inniges Trockengemisch bedingt, vor allem dann, wenn es sich bei der sprühtrocknenden wäßrigen Masse um eine wäßrige Lösung handelt.

[0026] Als Quellen für die elementaren Konstituenten kommen im Rahmen der Durchführung der vorstehend beschriebenen Herstellweise der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) alle diejenigen in Betracht, die beim Erhitzen (gegebenenfalls an Luft) Oxide und/oder Hydroxide zu bilden vermögen. Selbstredend können als solche Ausgangsverbindungen auch bereits Oxide und/oder Hydroxide der elementaren Konstituenten mitverwendet oder ausschließlich verwendet werden.

[0027] Erfindungsgemäß geeignete Quellen für das Element Mo sind z. B. Molybdänoxide wie Molybdäntrioxid, Molybdate wie Ammoniumheptamolybdattetrahydrat und Molybdänhalogenide wie Molybdänchlorid.

[0028] Geeignete, erfindungsgemäß mitzuverwendende Ausgangsverbindungen für das Element V sind z. B. Vanadylacetylacetonat, Vanadate wie Ammoniummetavanadat, Vanadinoxide wie Vanadinpentoxid (V_2O_5), Vanadinhalogenide wie Vanadintetrachlorid ($VC l_4$) und Vanadinoxyhalogenide wie $VOCl_3$. Dabei können als Vanadinausgangsverbindungen auch solche mitverwendet werden, die das Vanadin in der Oxidationsstufe +4 enthalten.

[0029] Als Quellen für das Element Tellur eignen sich erfindungsgemäß Telluroxide wie Tellurdioxid, metallisches Tellur, Tellurhalogenide wie $TeCl_2$, aber auch Tellursäuren wie Orthothellursäure H_6TeO_6 .

[0030] Vorteilhafte Antimonausgangsverbindungen sind Antimonhalogenide, wie $SbCl_3$, Antimonoxide wie Antimontrioxid (Sb_2O_3), Antimonsäuren wie $HSb(OH)_6$, aber auch Antimonoxid-Salze wie Antimonoxid-sulfat (SbO_2SO_4).

[0031] Erfindungsgemäß geeignete Niobquellen sind z. B. Nioboxide wie Niobpentoxid (Nb_2O_5), Nioboxidhalogenide wie $NbOCl_3$, Niobhalogenide wie $NbCl_5$, aber auch komplexe Verbindungen aus Niob und organischen Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren wie z. B. Oxalate und Alkoholate. Selbstredend kommen als Niobquelle auch die in der EP-A 895 809 verwendeten Nb enthaltenden Lösungen in Betracht.

[0032] Bezüglich aller anderen möglichen Elemente M^2 kommen als erfindungsgemäß geeignete Ausgangsverbindungen vor allem deren Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate, Carbonate und/oder Hydroxide in Betracht. Geeignete Ausgangsverbindungen sind vielfach auch deren Oxoverbindungen wie z. B. Wolframate bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Häufig werden als Ausgangsverbindungen auch Ammoniumsalze eingesetzt.

[0033] Ferner kommen als Ausgangsverbindungen für die

Erstellung der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) auch Polyanionen vom Anderson Typ in Betracht, wie sie z. B. in Polyhedron Vol. 6, No. 2, pp. 213-218, 1987 beschrieben sind. Eine weitere geeignete Literaturquelle für Polyanionen vom Anderson Typ bildet Kinetics and Catalysis, Vol. 40, No. 3, 1999, pp. 401 bis 404.

[0034] Andere als Ausgangsverbindungen geeignete Polyanionen sind z. B. solche vom Dawson oder Keggin Typ. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß solche Ausgangsverbindungen verwendet, die sich bei erhöhten Temperaturen entweder im Beisein oder bei Ausschluß von Sauerstoff unter Freisetzung gasförmiger Verbindungen in ihre Oxide umwandeln.

[0035] Die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen (I) können als solche [z. B. als Pulver oder nach Tablettieren des Pulvers (häufig unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit) und nachfolgendem Versplitten zu Splitt zerkleinert] oder auch zu Formkörpern geformt für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. Dabei kann das Katalysatorbett sowohl ein Festbett, ein Wanderbett oder ein Wirbelbett sein.

[0036] Im übrigen kann das erfindungsgemäße Verfahren wie die in der EP-A 608838, der WO 00/29106 sowie der JP-A 10-36311 beschriebenen Verfahrensweisen durchgeführt werden.

[0037] D. h., das Reaktionsgasgemisch, mit dem die erfindungsgemäße Multimetalloxidaktivmasse bei Reaktionstemperaturen von z. B. 200 bis 550°C oder von 230 bis 480°C bzw. 300 bis 440°C zu belasten ist, kann z. B. nachfolgende Zusammensetzung aufweisen:

1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 7 Vol.-% Propan,

44 bis 99 Vol.-% Luft und

0 bis 55 Vol.-% Wasserdampf.

[0038] Bevorzugt sind Wasserdampf enthaltende Reaktionsgasgemische.

[0039] Als andere mögliche Zusammensetzungen des Reaktionsgasgemisches kommen in Betracht:

70 bis 95 Vol.-% Propan,

5 bis 30 Vol.-% molekularer Sauerstoff und

0 bis 25 Vol.-% Wasserdampf.

[0040] Erfindungsgemäß wesentlich ist, dass das Röntgendiffraktogramm der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) Beugungsreflexe h, i und gegebenenfalls k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2θ) $22,2 \pm 0,4^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,4^\circ$ (i) und $28,2 \pm 0,4^\circ$ (k) liegen.

[0041] Diese, sowie alle anderen in dieser Schrift auf ein Röntgendiffraktogramm bezogenen Angaben, beziehen sich auf ein unter Anwendung von Cu-K α 1-Strahlung als Röntgenstrahlung erzeugtes Röntgendiffraktogramm (Siemens-Diffraktometer Theta-Theta D-5000, Röhrenspannung: 40 kV, Röhrenstrom: 40 mA, Aperturblende V20 (variabel), Streustrahlblende V20 (variabel), Sekundärmonochromatorblende (0,1 mm), Detektorblende (0,6 mm), Meßintervall (2θ): 0,02, Meßzeit je Schritt: 2,4 s, Detektor: Scintillationszählrohr).

[0042] Die Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in dieser Schrift auf die in der DE-A 198 35 247 niedergelegte Bestimmungsmethode.

[0043] D. h., bezeichnet A^1 den Scheitelpunkt eines Reflexes 1 und bezeichnet B^1 in der Linie des Röntgendiffraktogramms bei Betrachtung entlang der zur 2θ -Achse senkrecht stehenden Intensitätsache das nächstliegende ausgeprägte Minimum (Reflexschultern ausweisende Minima bleiben unberücksichtigt) links vom Scheitelpunkt A^1 und B^2 in entsprechender Weise das nächstliegende ausgeprägte Minimum rechts vom Scheitelpunkt A^1 und bezeichnet C^1 den Punkt, an dem eine vom Scheitelpunkt A^1 senkrecht zur

2 Θ -Achse gezogene Gerade eine die Punkte B¹ und B² verbindende Gerade schneidet, dann ist die Intensität des Reflexes 1 die Länge des Geradenabschnitts A¹C¹, der sich vom Scheitelpunkt A¹ zum Punkt C¹ erstreckt. Der Ausdruck Minimum bedeutet dabei einen Punkt, an dem der Steigungsgradient einer an die Kurve in einem Basisbereich des Reflexes 1 angelegten Tangente von einem negativen Wert auf einen positiven Wert übergeht, oder einen Punkt, an dem der Steigungsgradient gegen Null geht, wobei für die Festlegung des Steigungsgradienten die Koordinaten der 2 Θ -Achse und der Intensitätsachse herangezogen werden.

[0044] Die Halbwertsbreite ist in entsprechender Weise die Länge des Geradenabschnitts, der sich zwischen den beiden Schnittpunkten H¹ und H² ergibt, wenn man in der Mitte des Geradenabschnitts A¹C¹ eine Parallele zur 2 Θ -Achse zieht, wobei H¹, H² den jeweils ersten Schnittpunkt dieser Parallelen mit der wie vorstehend definierten Linie des Röntgendiffraktogramms links und rechts von A¹ meinen.

[0045] Eine beispielhafte Durchführung der Bestimmung von Halbwertsbreite und Intensität im Falle eines i Beugungsreflexes zeigt die beiliegende Fig. 6.

[0046] Neben den Beugungsreflexen h, i und gegebenenfalls k enthält das Röntgendiffraktogramm der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) in der Regel noch weitere Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln (2 Θ) liegen:

9,0 \pm 0,4° (l),
29,2 \pm 0,4° (m) und
35,4 \pm 0,4° (n).

[0047] Häufig enthält das Röntgendiffraktogramm der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) zusätzlich Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei folgenden Beugungswinkeln (2 Θ) liegen:

6,7 \pm 0,4° (o),
7,9 \pm 0,4° (p),
45,2 \pm 0,4° (q).

[0048] Enthält das Röntgendiffraktogramm der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) den Beugungsreflex k, enthält es in der Regel noch weitere Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln (2 Θ) liegen:

36,2 \pm 0,4° und
50,0 \pm 0,4°.

[0049] Ordnet man dem Beugungsreflex h die Intensität 100 zu, so verfügen die Beugungsreflexe i, l, m, n, o, p, q in der gleichen Intensitätsskala häufig die nachfolgenden Intensitäten:

i: 5–95, häufig 5–80, teilweise 10–60

l: 1–30,

m: 1–40,

n: 1–40,

o: 1–30,

p: 1–30 und

q: 5–60.

[0050] Enthält das Röntgendiffraktogramm der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) von den vorgenannten zusätzlichen Beugungsreflexen, ist die Halbwertsbreite derselben in der Regel $\leq 1^\circ$.

[0051] Erfindungsgemäß vorteilhaft sind solche erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I), deren Röntgendiffraktogramm nicht nur die Bedingung $0,8 \leq R \leq 1$ erfüllt, sondern gleichzeitig die Bedingung $0,8 \leq R' \leq 1$, wobei R' das durch die Formel

$$R' = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist und P_i das Produkt aus P_i und der Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i meint (P_k

ist dabei entsprechend definierte wie P_j).

[0052] Selbstredend wird beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Produktgasgemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure besteht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umgesetztem Propan Nebenkomponenten wie Propen, Acrolein, CO₂, CO, H₂O, Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muß.

[0053] Dies kann so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure bekannt ist.

[0054] D. h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure durch Absorption mit Wasser oder durch die Absorption mit einem hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z. B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphenyl das gegebenenfalls noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ, extraktiv und/oder kristallisativ bis zur Reineacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierte Kondensation erfolgen, wie es z. B. in der DE-A 199 24 532 beschrieben ist.

[0055] Das dabei resultierende wäßrige Acrylsäurekondensat kann dann z. B. durch fraktionierte Kristallisation (z. B. Suspensionskristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.

[0056] Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgasgemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propan. Dies kann aus dem Restgasgemisch z. B. durch fraktionierte Druckrektifikation abgetrennt und anschließend in die erfindungsgemäße Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z. B. durch selbigen Durchleiten), das das Propan bevorzugt zu absorbieren vermag.

[0057] Durch nachfolgende Desorption und/oder Stripung mit Luft kann das absorbierte Propan wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. Auf diese Weise sind wirtschaftliche Gesamtpropanumsätze erzielbar.

[0058] Erfindungsgemäß überrascht, dass bei der Verwendung von Multimetalloxidmassen der Stöchiometrie (I) als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Propan zu Acrylsäure, im Unterschied zur im Stand der Technik vertretenen Auffassung, der i- und nicht der k-Phase und nicht einem gleichzeitigen Vorhandensein von i- und k-Phase die entscheidende Bedeutung zuzukommen scheint. Unerwartet ist auch, daß in der i-Phase vorliegende Multimetalloxidmassen (I) bezüglich einer Verwendung als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure eine höhere Aktivität aufweisen als wenn sie in der k-Phase vorliegen.

[0059] Ferner überrascht, dass die erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) bezüglich ihrer Verwendung als Katalysatoren für heterogen katalysierte Gasphasenoxidationen von Propan zu Acrylsäure von befriedigender Stabilität sind.

[0060] Selbstredend können die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) auch in mit feinteiligen, z. B. kolloidalen, Materialien, wie Silicumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Nioboxid, verdünnter Form im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

[0061] Das Verdünnungsmassenverhältnis kann dabei bis zu 9 (Verdünnung) : 1 (Aktivmasse) betragen. D. h., mögliche

Verdünnungsmassenverhältnisse betragen z. B. 6 (Verdünnner) : 1 (Aktivmasse) und 3 (Verdünnner) : 1 (Aktivmasse). Die Einarbeitung der Verdünnner kann vor und/oder nach der Calcination erfolgen. Erfolgt die Einarbeitung vor der Calcination, muß der Verdünnner so gewählt werden, dass er bei der Calcination als solcher im wesentlichen erhalten bleibt. Dies ist z. B. im Fall von bei entsprechend hohen Temperaturen gebrannten Oxiden in der Regel gegeben.

[0062] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetallloxidkatalysatoren eignen sich auch zur gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellung von Methacrylsäure aus deren C₄-Vorläufern wie z. B. n-Butan oder iso-Butan.

Beispiele

Beispiel 1

[0063] 50,48 g Ammoniummetavanadat (77,5 Gew.-% V₂O₅, Fa. G.f.E. in Nürnberg, DE) wurden bei 80°C in 1782 ml Wasser (3-l-Rundkolben, KPG-Rührer, Heizpilz) unter Rühren gelöst. Es entstand eine gelbliche klare Lösung. Diese Lösung wurde auf 60°C abgekühlt und dann unter Aufrechterhaltung der 60°C in der genannten Reihenfolge nacheinander 67,3 g Tellursäure (99 Gew.-% H₆TeO₆, Fa. Fluka, DE) und 253,2 g Ammoniumheptamolybdat (81,5 Gew.-% MoO₃, Fa. Starck, in Goslar, DE) eingerührt. Es entstand eine tiefrote Lösung A.

[0064] In einem 1-l-Becherglas wurden 79,2 g Ammoniumnioboxalat (20,2 Gew.-% Nb, Fa. Starck in Goslar, DE) bei 60°C in 300 ml Wasser unter Erhalt einer Lösung B gelöst. Die Lösungen A und B wurden auf 30°C abgekühlt und bei dieser Temperatur unter Rühren miteinander vereinigt, wobei die Lösung B zur Lösung A gegeben wurde. Die Zugabe erfolgte über einen Zeitraum von 5 Minuten. Es entstand eine orangefarbene Suspension. Diese Suspension wurde anschließend sprühtrocknet (Sprühtrockner Niro A/S Atomizer Transportable Minor Anlage, Zentrifugalzerstäuber der Fa. Niro, DK; die Temperatur des Vorlagebehälters betrug 30°C; T_{ein} = 240°C, T_{aus} = 110°C) unter Erhalt eines orangefarbenen Sprühpulvers. 100 g des Sprühpulvers wurden in einem Drehkugelföfen, wie ihn die beiliegende Fig. 1 (1 = Ofengehäuse, 2 = Drehkolben, 3 = beheizter Raum, 4 = Stickstoff-/Luftstrom) zeigt, calciniert. Dazu wurde zunächst unter einem Luftstrom von 50 NI/h innerhalb von 35 min von 25°C linear auf 350°C aufgeheizt und diese Temperatur unter Beibehalt des Luftstroms während 1 h aufrechterhalten. Anschließend wurde der Luftstrom durch einen Stickstoffstrom von 50 NI/h ersetzt und innerhalb von 25 min die Temperatur von 350°C auf 600°C linear erhöht. Danach wurden der Stickstoffstrom und die 600°C für 2 h aufrechterhalten und abschließend der gesamte Drehkugelföfen auf Raumtemperatur abkühlen lassen (unter Beibehalt des Stickstoffstromes). Es resultierte ein schwarzes Pulver der Zusammensetzung Mo_{1,0}V_{0,3}Te_{0,2}Nb_{0,12}O_x (bestimmt nach der Methode der Röntgenfluoreszenzspektroskopie, Siemens SRS-3000) mit einer BET-Oberfläche von 1,42 m²/g.

[0065] Fig. 2 zeigt das Röntgendiffraktogramm des erhaltenen Aktivmassenpulvers einschließlich der Zuordnung der verschiedenen Beugungsreflexe.

[0066] Die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes h beträgt 0,20°.

[0067] Das Intensitätsverhältnis R (ermittelt gemäß Fig. 3) beträgt 0,87. Die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i beträgt 0,19° und die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes k beträgt 0,58°.

[0068] Ordnet man dem Beugungsreflex h die Intensität 100 zu, so verfügen die Beugungsreflexe i, l, m, n, o, p und q

in der gleichen Intensitätsskala über die nachfolgenden Intensitäten:

i: 58

l: 6,5

5 m: 13,1

n: 15

o: 4,2

p: 8,4

q: 21

10 [0069] Die Halbwertsbreite aller vorgenannten Beugungsreflexe beträgt ≤ 1°.

[0070] Das Aktivmassenpulver wurde unter gleichmäßig verteilten Zusatz von 1 Gew.-% feinteiligem Graphit (Graphit der Fa. Lonza, CH, vom Typ TIM REX T44) zu Tabletten (5 mm (Außendurchmesser) × 3 mm (Höhe)) verpresst (der angewendete Pressdruck betrug 200 MPa). Die resultierenden Tabletten wurden im Mörtel versplittet und die Siebfraction (quadratische Siebmaschen) 0,6 bis 1,2 mm für den nachfolgenden Performancetest im Rohrreaktor verwendet. [0071] Mit 18,5 g der vorgenannten Siebfraction wurde ein Rohrreaktor (Rohrinnendurchmesser: 8,5 mm; Rohrlänge: 140 cm; Wanddicke des Rohres: 2,5 mm; Rohrmaterial: Stahl, Kontaktstuhlhöhe: 7 cm) wie folgt beschickt: Schüttlänge des Katalysators von 14 cm mit einer Vorschüttung von 30 cm Quarzsplitt (Körnung: 0,6 bis 1,2 mm) und einer Nachschüttung von 89 cm desselben Quarzsplitt (die gesamte Schüttung auf dem Kontaktstuhl befindlich). Der Katalysator wurde mit einer Temperatur von 330°C unter Luft in den Rohrreaktor eingefüllt. Dann wurde der Rohrreaktor (Reaktionsgasgemischeingang am zum Kontaktstuhl gegenüberliegenden Ende) mit einem Gemisch der molaren Zusammensetzung Propan : Luft : Wasser = 1 : 15 : 14 beschickt (Verweilzeit bezogen auf die reine Aktivmassenschüttung = 0,7 s; Eingangsdruck = 2 bar absolut) und die Temperatur des Reaktionsrohres innerhalb von 2 h linear auf 380°C erhöht (das Reaktionsrohr wurde auf der gesamten Länge mit elektrischem Heizband beheizt).

[0072] Dann wurde die Wandtemperatur von 380°C aufrechterhalten. Nach einer Betriebsdauer des Rohrreaktors von 6 Stunden bei 380°C wurde bei einmaligem Durchgang ein Umsatz des Propans von 24 mol-% und eine Selektivität der Acrylsäurebildung von 54 mol-% (bei einer Selektivität der Propen Nebenproduktbildung von 14 mol-%) erzielt.

Beispiel 2

[0073] 93,9 g Ammoniummetavanadat (77, 5 Gew.-% V₂O₅, Fa. G.f.E. in Nürnberg, DE) wurden bei 80°C in 5400 ml Wasser (8 l Rundkolben, KPG-Rührer, Heizpilz) gelöst. Es entstand eine gelbliche klare Lösung. In dieser Lösung wurden unter Aufrechterhaltung der 80°C in der genannten Reihenfolge nacheinander 91,8 g Tellursäure (99 Gew.-% H₆TeO₆, Fa. Fluka, DE) und 383,7 g Ammoniumheptamolybdat (81,5 Gew.-% MoO₃, Fa. Starck in Goslar, DE) eingerührt. Es entstand eine tiefrote Lösung A. In einem 2-l-Becherglas wurden bei 80°C in 800 ml Wasser 88,0 g Ammoniumnioboxalat (21,0 Gew.-% Nb, Fa. Starck in Goslar, DE) unter Erhalt einer Lösung B gelöst.

[0074] Die Lösungen A und B wurden bei 80°C befindlich vereinigt, wobei die Lösung B zur Lösung A gegeben wurde. Die Zugabe erfolgte über einen Zeitraum von 5 Minuten. Es entstand eine orangefarbene Suspension. Diese Suspension wurde anschließend sprühtrocknet (Sprühtrockner A/S wie in Beispiel 1 von der Fa. Niro, DK; die Temperatur des Vorlagebehälters betrug 80°C; T_{ein} = 330°C, T_{aus} = 110°C) unter Erhalt eines orangefarbenen Sprühpulvers. 100 g des Sprühpulvers wurden wie in Beispiel 1 calciniert. Es resultierte ein schwarzes Pulver der Zusammen-

setzung $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,37}\text{Te}_{0,18}\text{Nb}_{0,09}\text{O}_x$ (Röntgenfluoreszenzspektroskopie) mit einer BET-Oberfläche von $8,43 \text{ m}^2/\text{g}$. Fig. 4 zeigt das Röntgendiffraktogramm des erhaltenen Aktivmassenpulvers einschließlich der Zuordnung der verschiedenen Beugungsreflexe.

[0075] Die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes h beträgt $0,19^\circ$.

[0076] Das Intensitätsverhältnis R (ermittelt gemäß Fig. 5) beträgt 0,85.

[0077] Die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i beträgt $0,26^\circ$ und die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes k beträgt $0,50^\circ$.

[0078] Ordnet man dem Beugungsreflex h die Intensität 100 zu, so verfügen die Beugungsreflexe i, l, m, n, o, p und q in der gleichen Intensitätsskala über die nachfolgenden Intensitäten:

i: 66

l: 12

m: 11

n: 18,7

o: 4,7

p: 13,6

q: 15

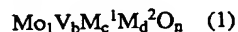
[0079] Die Halbwertsbreite aller vorgenannten Beugungsreflexe beträgt $\leq 1^\circ$.

[0080] Die Aktivmasse wurde wie in Beispiel 1 zu Tabletten verpresst, die resultierenden Tabletten nachfolgend versplittet und die Siebfraction 0,6 bis 1,2 mm (wie in Beispiel 1) für den anschließenden Performancetest im Rohrreaktor abgetrennt.

[0081] Mit 35,0 g der vorgenannten Siebfraction wurde ein Rohrreaktor (Rohrinnendurchmesser: 8,5 mm; Rohrlänge: 140 cm; Wanddicke des Rohres: 2,5 mm; Rohrmaterial: Stahl, Kontaktstuhlhöhe: 7 cm) wie folgt beschickt: Schüttlänge des Katalysators von 50 cm mit einer Vorschüttung von 30 cm Quarzsplitt (Körnung: 0,6 bis 1,2 mm) und einer Nachschüttung von 53 cm desselben Quarzsplitt (die gesamte Schüttung auf dem Kontaktstuhl befindlich). Der Katalysator wurde mit einer Temperatur von 320°C unter Luft in den Rohrreaktor eingefüllt. Dann wurde der Rohrreaktor (Reaktionsgasgemischeingang am zum Kontaktstuhl gegenüberliegenden Ende) mit einem Gemisch der molaren Zusammensetzung Propan : Luft : Wasser = 1 : 15 : 14 beschickt (Verweilzeit bezogen auf die reine Aktivmassenschüttung = 2,6 s; Eingangsdruck = 2 bar absolut). Nach einer Betriebsdauer des Rohrreaktors von 22 h bei 320°C (das Reaktionsrohr wurde auf der gesamten Länge mit elektrischem Heizband beheizt) wurde bei einmaligem Durchgang ein Umsatz des Propanes von 31 mol-% und eine Selektivität der Acrylsäurebildung von 54 mol-% (bei einer Selektivität der Propenennebenproduktbildung von 7 mol-%) erzielt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan mit molekularem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur an einer Multimetalloxidmasse der allgemeinen Formel I



mit

$\text{M}^1 = \text{Te}$ und/oder Sb ,

$\text{M}^2 =$ wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe

umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru,

Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Bi, B und Ce,

$b = 0,01$ bis 1,

$c = 0,01$ bis 1,

$d = 0,01$ bis 1 und

$n =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

wobei das Röntgendiffraktogramm der Multimetalloxidmasse (I) Beugungsreflexe h, i und gegebenenfalls k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2θ) $22,2 \pm 0,4^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,4^\circ$ (i) und $28,2 \pm 0,4^\circ$ (k) liegen,

dadurch gekennzeichnet, daß

- der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der Intensitätsstärkste ist sowie eine Halbwertsbreite von höchstens $0,5^\circ$ aufweist,
- die Intensität P_i des Beugungsreflexes i und die Intensität P_k des Beugungsreflexes k die Beziehung $0,8 \leq R \leq 1$ erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist, und

- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und eines enthaltenen Beugungsreflexes k jeweils $\leq 1^\circ$ beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $\text{M}^1 = \text{Te}$.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß $\text{M}^2 = \text{Nb}$.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß $b = 0,1$ bis $0,6$.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß $c = 0,05$ bis $0,4$.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß $d = 0,01$ bis $0,6$.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß $R \geq 0,85$ und ≤ 1 .

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß $R \geq 0,9$ und ≤ 1 .

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

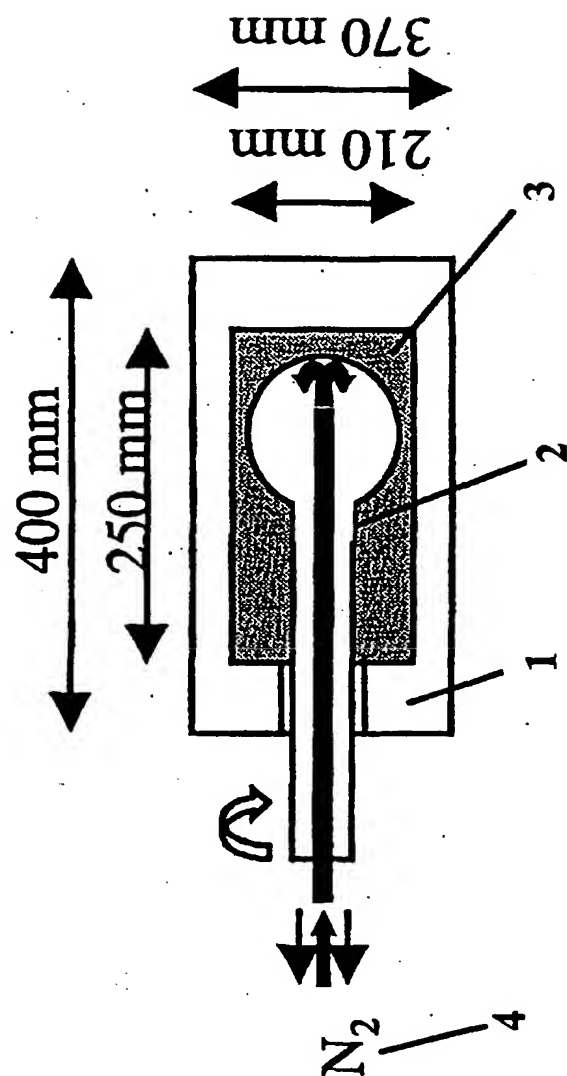


Fig. 1

Fig. 2

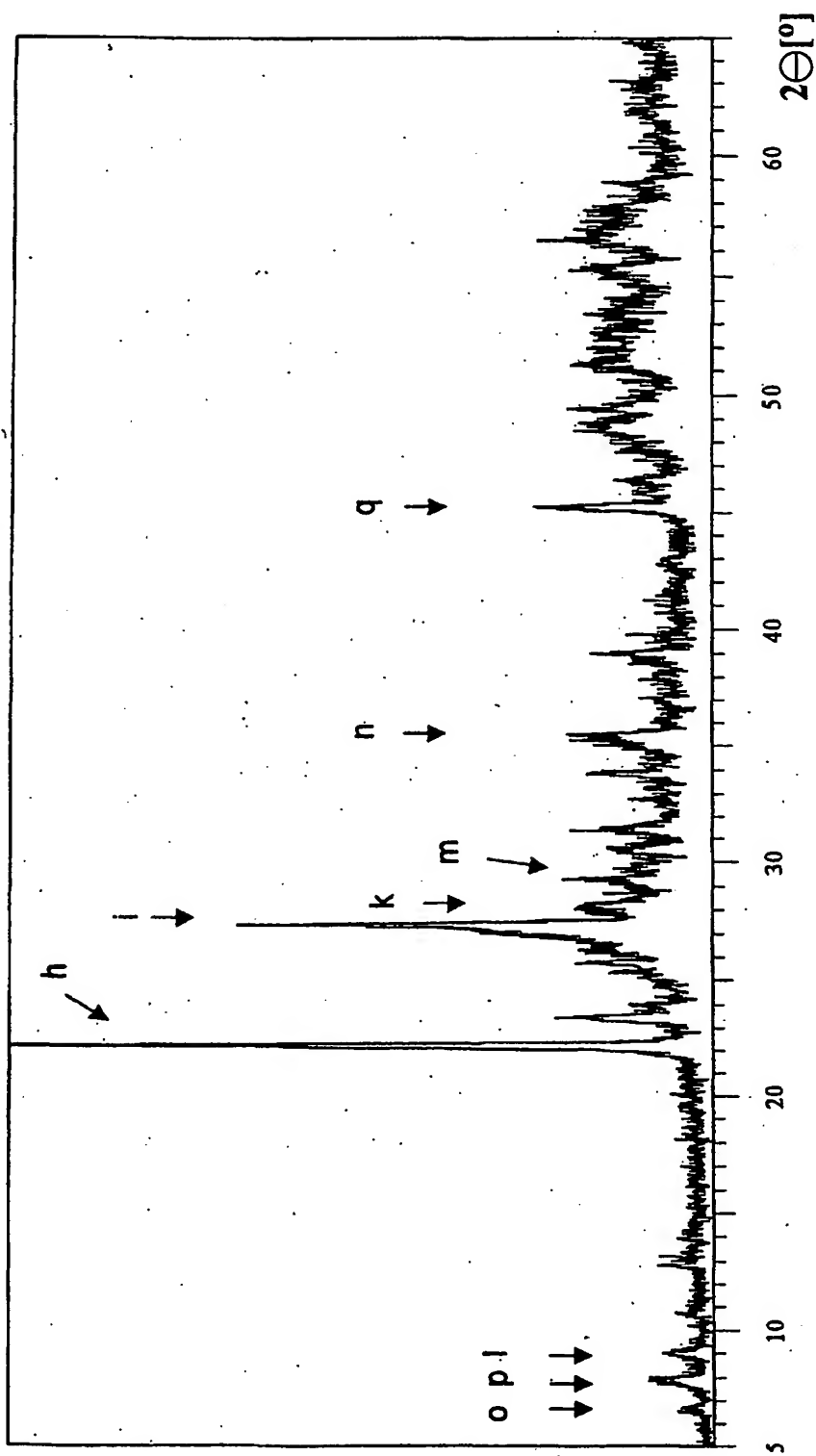


Fig. 3

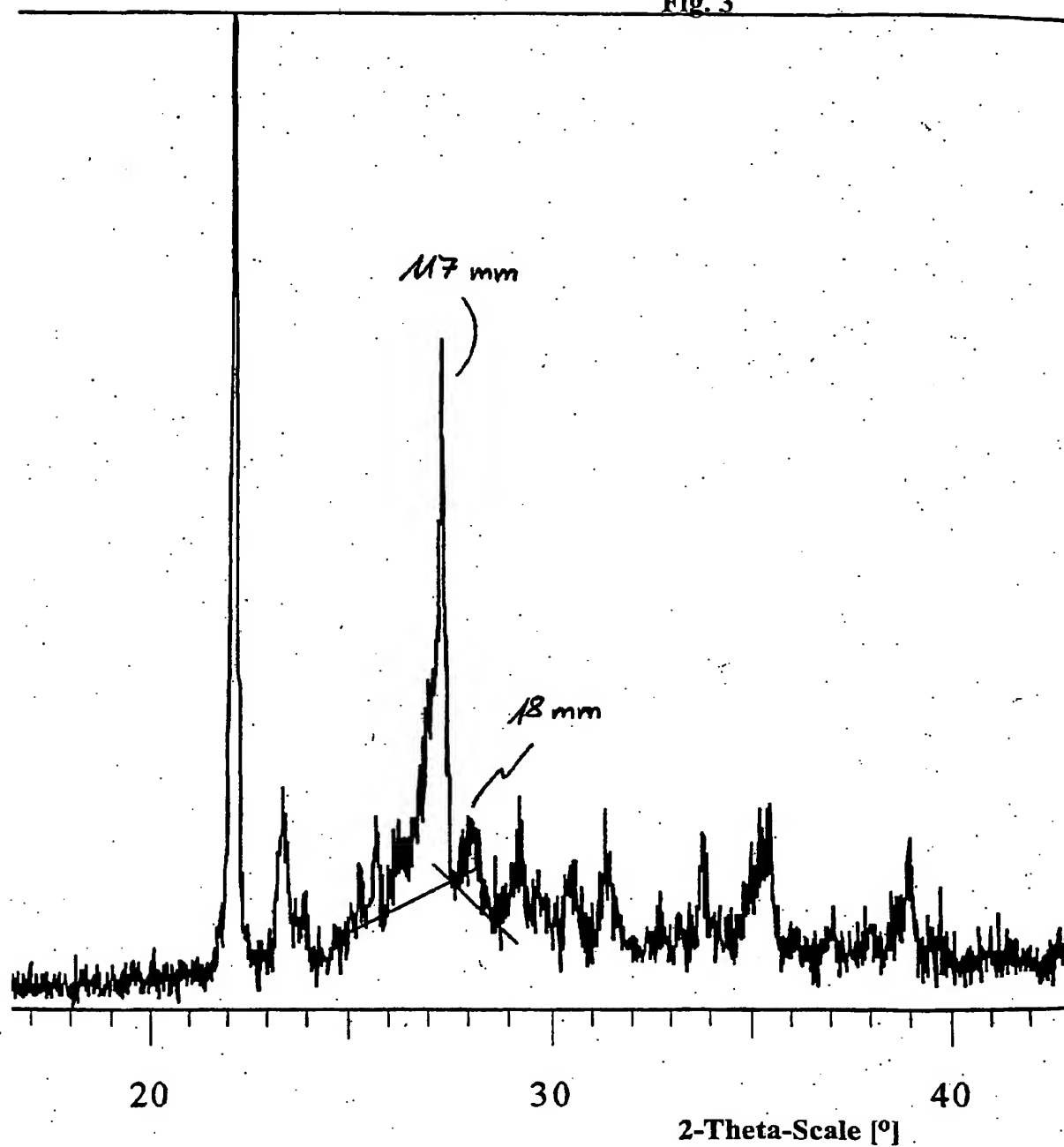


Fig. 4

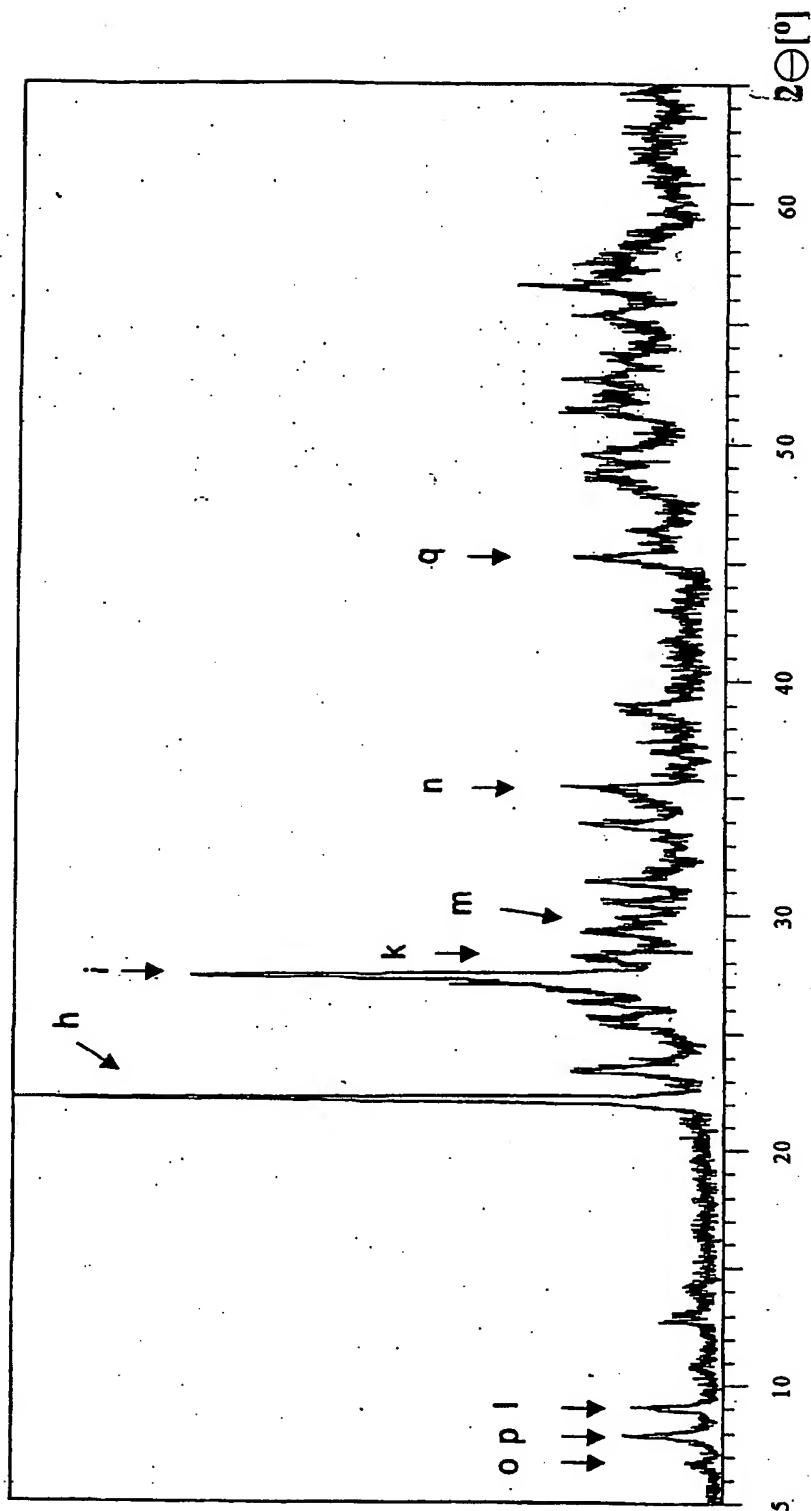


Fig. 5

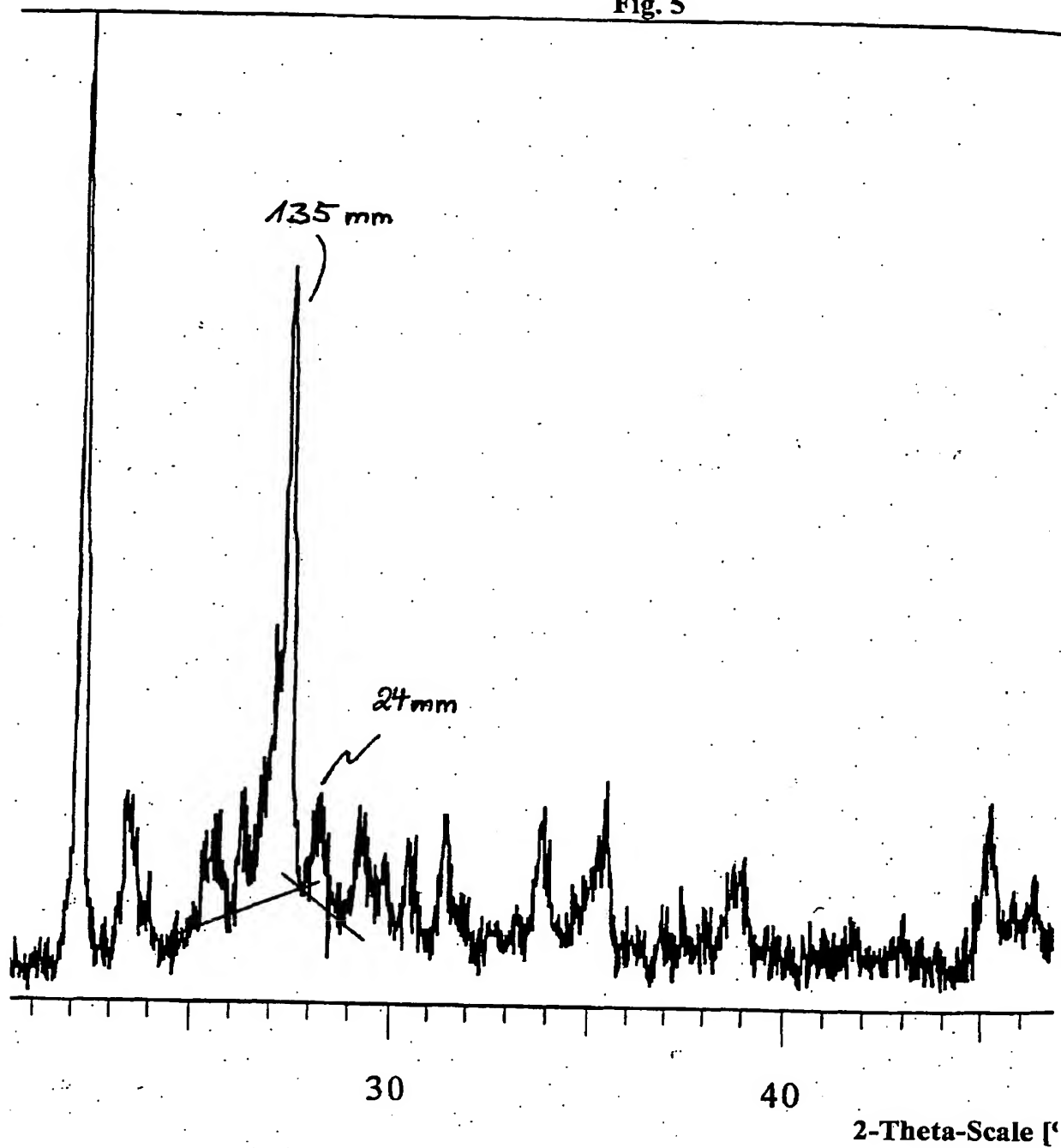


Fig. 6

